

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-100525

(43)Date of publication of application : 05.04.2002

(51)Int.Cl.

H01G 4/12

H01G 4/30

(21)Application number : 2000-290393

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 25.09.2000

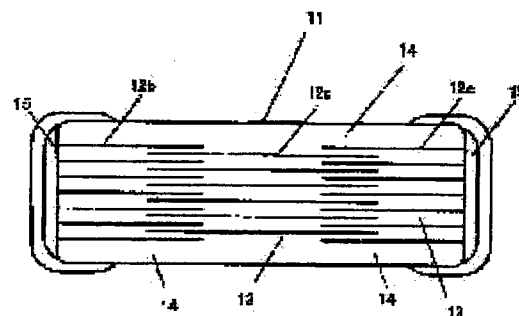
(72)Inventor : NAGAI NOBUAKI  
MURANO YUICHI  
UENO IWAO  
YAMAMOTO MASUHIRO

## (54) REDUCTION-RESISTANT DIELECTRIC COMPOSITION AND LAMINATED CERAMIC CAPACITOR USING THE SAME

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a reduction-resistant dielectric composition in which a sintering assistant component can be uniformly dispersed into a main component while not segregated and which can exhibit excellent electrical characteristics, and also to provide a laminated ceramic capacitor with base-metal interior electrodes which uses the reduction resistive dielectric composition and can provide less fluctuations to its initial characteristics, durability, reliability, etc.

**SOLUTION:** The composition includes a compound of a Dy oxide at least as an additive to BaTiO<sub>3</sub> as a main component or of a Dy oxide by baking, a compound of an Mg oxide or an Mg oxide by baking, and a compound of an Mn oxide or an Mn oxide by baking. At least a sintering assistant is expressed by a general expression Ba<sub>1-X</sub>Ca<sub>X</sub>SiO<sub>3</sub>, where a component X is contained in a range of 0 ≤ X ≤ 1.



- 11 絶縁体
- 12a, 12b, 12c 内部電極層
- 13 サラミック絶縁体層
- 14 Ni 質下層外部電極
- 15 Ag 質上層外部電極



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]An internal electrode comprises a base metal and this invention satisfies JIS B weighting or the EIA standard X7R characteristic. It is related with the reducing-proof dielectric constituent for manufacturing the laminated ceramic capacitor and it which are widely used for a switching power supply circuit, a DC DC converter circuit, the inverter circuit for lighting, etc. as an object for junior-and-senior-high-schools pressure.

[0002]

[Description of the Prior Art]The shift to a lamination type from the conventional disk type also follows quickly the ceramic condenser which is one of the important passive components used for it with small-and-light-izing of electronic equipment so that it may be represented by the notebook sized personal computer etc. in recent years. It has contributed to a miniaturization and resin-molding-izing of a switching power supply circuit or a DC DC converter circuit. According to the data of an inquiry agency, the lamination rate of a ceramic condenser will be sure in A.D. 2005 to exceed 90%, and it is a question of time that lamination affects even the field of not only a low rated voltage article but a junior-and-senior-high-schools pressure article and also a safety standard article.

[0003]For example, many laminated ceramic capacitors for junior-and-senior-high-schools pressure with which rated voltage is satisfied with 630VDC of JIS B weighting or the EIA standard X7R characteristic as an object for the primary side snubbers of a switching power supply circuit are used, and a 1 Oichi place is formed.

[0004]The effective layer which the plural laminates of a ceramic dielectric layer and the internal electrode layer are carried out by turns, and acquires electric capacity is formed, and, as for the usual laminated ceramic capacitor, the invalid layers which change only from a dielectric layer to the upper and lower sides of the effective layer for the whole size adjustment and an internal hermetic seal are formed. And the electrical link of an internal electrode layer is performed by providing exterior electrodes in the both-ends side which those end parts exposed. In these exterior-electrodes surface, it has the structure where Sn plating or solder plating of a Sn-Pb system was given in layers after nickel plating so that soldering mounting can be performed easily and convenient.

[0005]Conventionally the dielectric constituent used for such a laminated ceramic capacitor, What added several kinds of additives to  $\text{BaTiO}_3$  which is the main ingredients is in use, for example, the constituent which added  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and CoO to JP,3-23504,B at  $\text{BaTiO}_3$  is indicated.

According to this, it is indicated that  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and CoO act as an ingredient which carries out flattening of the temperature change rates of electric capacity, and satisfy the EIA standard X7R characteristic.

Similarly to JP,3-61287,B, at  $\text{BaTiO}_3$   $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , The constituent which added CoO,  $\text{CeO}_2$ , and ZnO is indicated, CoO carries out flattening of the temperature change rates of electric capacity to  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$  falls calcination temperature, and it is indicated that ZnO improves an electrical property.

[0006]However, as an internal electrode, the above-mentioned dielectric constituent had a problem in respect of raw-material cost in the variety of the number high electrostatic capacity of high laminations especially on the assumption that use of Pd system precious metals. As a method of solving this, it is publicly known to use the alloy which uses nickel or nickel with cost cheap instead of the precious metals of a Pd system as the main ingredients, and the rate of the base metal internal electrode article occupied to a laminated ceramic capacitor is increasing rapidly.

[0007]Since nickel is a base metal, it is impossible to calcinate in oxygen environment like the laminated ceramic

capacitor of the conventional precious metals, and it must calcinate so that nickel may not oxidize in hypoxia partial pressure atmosphere. The perovskite oxide represented by  $\text{BaTiO}_3$  publicly known as an object for ceramic condensers, It will be returned if exposed to the atmosphere below the oxidation reduction equilibrium oxygen partial pressure of nickel in the elevated temperature more than 1000 degreeC, and the reliability trial in the state where the insulation resistance value fell or the electric field was impressed, and the defective fraction what is called in a load life increase, and it stops achieving the function as a ceramic dielectric for capacitors. [0008]To this SUBJECT, these perovskite oxides change the stoichiometric ratio of the ion which exists in A site and B site, or. Or by becoming a donor into a crystalline lattice, and dissolving, for example, adding a transition metal ion etc., Many reducing-proof dielectric constituents which comprise a perovskite oxide and a small amount of additives are devised and indicated using the character which becomes that it is hard to be returned even if it performs the above heat treatments. Although the former reducing-proof dielectric constituent had the JIS F characteristic in use that the temperature change rates of electric capacity are large, positive material development is performed in recent years, and JIS B weighting with small temperature change rates or the EIA standard X7R characteristic is applied to the thin layer mass laminated ceramic capacitor. Use  $\text{BaTiO}_3$  as an accessory constituent as the main ingredients at JP,8-124784,A, and For example,  $\text{MgO}$ , The reducing-proof dielectric constituent usable in base metals containing at least one sort and  $\text{SiO}_2$  which are chosen from  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ , and  $\text{CaO}$ , such as nickel and nickel system alloy, is indicated.  $\text{MgO}$  and the reducing-proof dielectric constituent which contained the oxide of a  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{Si}, \text{Ti}) \text{O}_2$  system as a sintering aid ingredient are indicated by JP,9-171938,A as an accessory constituent to the main ingredients of a  $\text{BaTiO}_3$  system. The mass laminated ceramic capacitor with which the temperature change rates of electric capacity, small moreover, used the internal electrode of a cheap nickel system by this is commercialized mainly centering on the low rated voltage article of 16 - 50VDC.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, many of conventional reducing-proof dielectric constituents were developed as an object for the laminated ceramic capacitors of low rated voltage large scale, and rated voltage was unsuitable on the electrical property as an object for the junior-and-senior-high-schools pressure of 630 or more VDC. It is hard to say that the conventional reducing-proof dielectric constituent is moreover designed in consideration of the uniform dispersibility and reactivity of a minute amount additive to the perovskite oxide which is the main ingredients, By the factor which cannot be controlled on a process, the characteristic of a product and quality were changed and a fall and reliability defect of the yield are caused. For example, it is difficult for a little especially reducing-proof dielectric constituents produced with the temporary-quenching mixed method which is the conventional process to distribute uniformly sintering aid ingredients, such as a  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{Si}, \text{Ti}) \text{O}_2$  system and a  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$  system, also in an additive, The sintering aid ingredient was the constituent distributed unevenly. As a result, cause a local anomalous reaction in the reaction process at the time of calcination, dispersion in crystalline particle diameter becomes large, and, moreover, it becomes the heterogeneous fine structure with many pores, Electric capacity and dispersion of dielectric loss arose and it had the problem that dielectric breakdown voltage was low, and distribution of the down time in super-accelerating life test (HALT) was large, and mean down time was short.

[0010]Then, this invention is uniformly distributed in the main ingredients, without solving above SUBJECT and a sintering aid ingredient carrying out a segregation, It aims at providing the reducing-proof dielectric constituent which can reveal the electrical property outstanding as an object for junior-and-senior-high-schools pressure, and providing a base metal internal electrode laminated ceramic capacitor with small dispersion, such as an initial characteristic and durable reliability, using this reducing-proof dielectric constituent.

[0011]

[Means for Solving the Problem]In order to solve this SUBJECT a reducing-proof dielectric constituent of this invention, A compound which turns into an oxide of Dy by an oxide of Dy, or calcination as an additive at least to  $\text{BaTiO}_3$  which is the main ingredients, A compound which turns into an oxide of Mn by a compound, an oxide of Mn, or calcination which becomes an oxide of Mg by an oxide of Mg or calcination is contained, It is expressed with a general formula of  $\text{Ba}_{1-X}\text{Ca}_X\text{SiO}_3$  as a sintering aid at least, and X contains an ingredient which consists of within the limits of  $0 < X \leq 1$ . A reducing-proof dielectric constituent for manufacturing a laminated ceramic capacitor which has the outstanding reduction-proof nature by this, and has an electrical property which is equal as an object for junior-and-senior-high-schools pressure is obtained.

[0012]A reducing-proof dielectric constituent which has still better electrical property and reliability is obtained by specifying an addition of said additive and a sintering aid to the  $\text{BaTiO}_3$  100 mol which is the main ingredients.

[0013]A reducing-proof dielectric constituent of this invention is expressed with a general formula of  $\text{Ba}_{1-X}\text{Ca}_X\text{SiO}_3$ . An ammonia solution is dropped and adjusted while X stirs a mixed solution of acetate solution of Ca and Ba, and a metal alkoxide ethanol solution of Si for a sintering aid ingredient which consists of within the limits of  $0 \leq X \leq 1$ . Since the circumference of  $\text{BaTiO}_3$  particles which are the main ingredients is uniformly coated with an ingredient containing Ca, Ba, and Si by this, a reducing-proof dielectric constituent which can form a very precise organization where there is no anomalous reaction local at the time of calcination, and a sintering aid ingredient was distributed uniformly is obtained.

[0014]A tipped type with which a laminated ceramic capacitor of this invention constituted a ceramic dielectric layer which forms an effective layer and invalid layers from an aforementioned reducing-proof dielectric constituent, It is a laminated ceramic capacitor of a mold and a reed-type, and proper use according to a user's request is attained taking advantage of each feature mainly as an object for junior-and-senior-high-schools pressure.

[0015]

[Embodiment of the Invention]As opposed to  $\text{BaTiO}_3$  whose invention of this invention according to claim 1 is the main ingredients, The compound which turns into an oxide of Dy by the oxide of Dy, or calcination as an additive at least, The compound which turns into an oxide of Mn by the compound, the oxide of Mn, or calcination which becomes an oxide of Mg by the oxide of Mg or calcination is contained, It is expressed with the general formula of  $\text{Ba}_{1-X}\text{Ca}_X\text{SiO}_3$  as a sintering aid at least, X is a reducing-proof dielectric constituent containing the ingredient which consists of within the limits of  $0 \leq X \leq 1$ , and it has the operation that the reducing-proof dielectric constituent which can form the base metal internal electrode laminated ceramic capacitor which has an electrical property which is equal as an object for junior-and-senior-high-schools pressure is realizable.

[0016]As opposed to the  $\text{BaTiO}_3$  100 mol whose invention of this invention according to claim 2 is the main ingredients, The compound which turns into an oxide by the oxide of Dy, or calcination as an additive by oxide  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  conversion 0.2–1.3 mol, The compound which turns into an oxide by the oxide of Mg, or calcination by oxide  $\text{MgO}$  conversion 0.1–1.2 mol, 0.02–0.12 mol of compounds which turn into an oxide by the oxide of Mn or calcination are contained by oxide  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  conversion, It is expressed with the general formula of  $\text{Ba}_{1-X}\text{Ca}_X\text{SiO}_3$  as a sintering aid, X is a reducing-proof dielectric constituent containing 0.5–3.5 mol of ingredients which consist of within the limits of  $0 \leq X \leq 1$ , The reduction-proof nature which was excellent in the atmosphere below the oxidation reduction equilibrium oxygen partial pressure of nickel at calcination temperature is obtained, and it has the operation that the reducing-proof dielectric constituent which can form nickel internal electrode laminated ceramic capacitor which has a good electrical property and advanced reliability is realizable.

[0017]The ingredient which the invention of this invention according to claim 3 is expressed with the general formula of  $\text{Ba}_{1-X}\text{Ca}_X\text{SiO}_3$  to claims 1 and 2 in the invention of a statement, and X becomes from within the limits of  $0 \leq X \leq 1$ , It is what trickles and adjusts an ammonia solution to this mixed solution while stirring the mixed solution of the acetate solution of Ca and Ba, and the metal alkoxide ethanol solution of Si, At the same time the sintering aid ingredient containing Ca, Ba, and Si is distributed uniformly, Since the circumference of the  $\text{BaTiO}_3$  particles which are the main ingredients is uniformly coated by these ingredients, the local anomalous reaction at the time of calcination is inhibited, and it has the operation that a reducing-proof dielectric constituent with said sintering aid ingredient able to form the very precise organization distributed uniformly is realizable.

[0018]A base with the invalid layers which comprise the effective layer which provided the internal electrode layer which comprises the alloy in which the invention of this invention according to claim 4 uses nickel or nickel as the main ingredients among two or more 1st ceramic dielectric layers, and two or more 2nd ceramic dielectric layers, It is the tipped type laminated ceramic capacitor provided with the exterior electrodes of a couple which were provided so that it might result [ from the both ends of said base ] in a flank, and were electrically joined to said internal electrode layer, It is what constitutes said ceramic dielectric layer from a reducing-proof dielectric constituent given in claims 1, 2, and 3, It is dramatically precise and has the controlled fine texture, and it has a good electrical property and reliability and has the operation that the laminated ceramic capacitor for junior-and-senior-high-schools pressure in which a surface mount is possible is realizable for the circuit board etc.

[0019] A base with the invalid layers which comprise the effective layer which provided the internal electrode layer which comprises the alloy in which the invention of this invention according to claim 5 uses nickel or nickel as the main ingredients among two or more 1st ceramic dielectric layers, and two or more 2nd ceramic dielectric layers, The exterior electrodes of a couple which were provided so that it might result [ from the both ends of said base ] in a flank, and were electrically joined to said internal electrode layer, It is a laminated ceramic capacitor of the mold which was equipped with the terminal connected to said exterior electrodes, respectively and where said base and exterior electrodes were embedded with resin, It is what constitutes said ceramic dielectric layer from a reducing-proof dielectric constituent given in claims 1, 2, and 3, It is dramatically precise and has the controlled fine texture, and it has a good electrical property and reliability, there is no surface creepage by abnormal voltage, and it has the operation that the surface mount type laminated ceramic capacitor for junior-and-senior-high-schools pressure which has the endurance further outstanding to mechanical stress, such as a deflection, is realizable.

[0020] And a base with the invalid layers which comprise the effective layer which provided the internal electrode layer which comprises the alloy in which the invention of this invention according to claim 6 uses nickel or nickel as the main ingredients among two or more 1st ceramic dielectric layers, and two or more 2nd ceramic dielectric layers, The exterior electrodes of a couple which were provided so that it might result [ from the both ends of said base ] in a flank, and were electrically joined to said internal electrode layer, It is a laminated ceramic capacitor of the reed-type by which was provided with the lead connected to said exterior electrodes, respectively, and said base and exterior electrodes were covered by resin, It is what constitutes said ceramic dielectric layer from a reducing-proof dielectric constituent given in claims 1, 2, and 3, It is dramatically precise, have the controlled fine texture, and it has a good electrical property and reliability, There is no surface creepage by abnormal voltage, and since a lead is further soldered to the circuit board, mechanical stress, such as a deflection, has the operation that the laminated ceramic capacitor for junior-and-senior-high-schools pressure no impressed is realizable.

[0021] As for the barium titanate powder used in operation of this invention, what has small mean particle diameter and width of particle size distribution is preferred. Since the one about reactivity where it is smaller is easy for the manifestation of B weighting or X7R characteristic, it is preferred to use powder with a high degree of crystallinity. As an impurity mixed in the process of manufacturing such barium titanate powder, although there are alkaline-earth metals, iron, silicon, aluminum other than barium, etc., even if it contains these impurities by thousands of ppm order, there is no trouble in particular.

[0022] It is expressed with the general formula of  $Ba_{1-X}Ca_XSiO_3$ , and acetate of Ca and Ba and the alkoxide of Si which are the charges of a start material of the sintering aid ingredient which X becomes from within the limits of  $0 \leq X \leq 1$  can use a common commercial item, Since the impurity contained in these is metal which has the similar chemical nature, even if contained by thousands of ppm order like the above-mentioned barium titanate, there is no trouble in particular. The ethanol in which an alkoxide is dissolved can also use a common commercial item.

[0023] These acetate and an alkoxide exist as ion hydrated in the water-ethanol solution, Dropping of a next ammonia solution generates detailed hydroxide in the form of colloid suspension, As for the concentration of an ammonia solution, since distributing in the uniform state is desirable when this is mixed with barium titanate, it is desirable to use low concentration more with 1 mol [ l. ] /or less and the process like equipment, when there is a time margin. if the concentration of an ammonia solution becomes thick exceeding 1 mol/l., since the above-mentioned hydroxide will incline and generate and will be mixed with barium titanate powder in the state uneven in presentation — final — a presentation — it becomes an uneven reducing-proof dielectric constituent, and a completely different result from the place which this invention means is brought.

[0024] The quantity of each additive added to barium titanate powder is limited from a viewpoint of the reduction-proof nature at the dielectric constant of the laminated ceramic capacitor to manufacture, dielectric loss and the temperature change rates of an electrostatic capacity, insulation resistance, dielectric breakdown voltage, a high temperature load life, and calcination temperature. If  $Dy_2O_3$  exceeds 1.3 mol to 100 mol of barium titanate, since eburation by calcination will become imperfect, if a dielectric constant falls and it becomes less than 0.2 mol, the temperature change rates of an electrostatic capacity will become large, and a high temperature load life will become short. If  $MgO$  exceeds 1.2 mol to 100 mol of barium titanate, decline in a dielectric constant and increase of dielectric loss will be caused, and if it becomes less than 0.1 mol, the reduction-proof nature at calcination temperature will be spoiled, and it crosses generally [ an electrical property and a life ], and deteriorates. If  $Mn_3O_4$  exceeds 0.12 mol to 100 mol of barium titanate, dielectric loss will

increase, and if it becomes less than 0.02 mol, insulation resistance and dielectric breakdown voltage will fall, and a high temperature load life becomes short.

[0025] It is expressed with the general formula of  $Ba_{1-X}Ca_XSiO_3$  to 100 mol of barium titanate, If a high temperature load life deteriorates and it becomes less than 0.5 mol at the same time a dielectric constant will fall, if the sintering aid ingredient which X becomes from within the limits of  $0 \leq X \leq 1$  exceeds 3.5 mol, the effect as a sintering aid will not be acquired, but eburnation by calcination becomes imperfect, and it crosses generally [ an electrical property and a life ], and deteriorates.

[0026]

[Example] Next, the example of this invention is explained.

[0027] (Example 1) The compound of  $Dy_2O_3$  [ which is the  $BaTiO_3$  powder (product BTmade from Sakai chemicals-03) and additive agent which are the main ingredients according to the presentation table shown in the outline (Table 1 Table 2) of the experiment ],  $MgO$ , and  $Mn_2O_4$ . The colloid suspension of the sintering aid ingredient which comprises Ca, Ba, and Si is mixed with a ball mill, and each starting material powder is produced. The presentation of the sintering aid ingredient was made into  $Ba_{0.5}Ca_{0.5}SiO_3$  in this example.

[0028]

[Table 1]

単位：モル

Run No.	主成分	添加剤			焼結助剤成分
	$BaTiO_3$	$Dy_2O_3$	$MgO$	$Mn_2O_4$	$Ba_{0.5}Ca_{0.5}SiO_3$
1 ※	100	0.15	0.60	0.07	1.90
2	100	0.20	0.60	0.07	1.90
3	100	0.75	0.60	0.07	1.90
4	100	1.30	0.60	0.07	1.90
5 ※	100	1.50	0.60	0.07	1.90
6 ※	100	0.75	0.05	0.07	1.90
7	100	0.75	0.10	0.07	1.90
8	100	0.75	0.60	0.07	1.90
9	100	0.75	1.20	0.07	1.90
10 ※	100	0.75	1.60	0.07	1.90
11 ※	100	0.75	0.60	0.01	1.90
12	100	0.75	0.60	0.02	1.90
13	100	0.75	0.60	0.07	1.90
14	100	0.75	0.60	0.12	1.90
15 ※	100	0.75	0.60	0.20	1.90
16 ※	100	0.75	0.60	0.07	0.30

[0029]

[Table 2]

単位：モル

Run No.	主成分	添加剤			焼結助剤成分
	BaTiO <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ba <sub>0.3</sub> Ca <sub>0.7</sub> SiO <sub>3</sub>
17	100	0.75	0.60	0.07	0.50
18	100	0.75	0.60	0.07	1.90
19	100	0.75	0.60	0.07	3.50
20 ※	100	0.75	0.60	0.07	4.00
21 ※	100	0.15	0.05	0.01	0.30
22	100	0.20	0.10	0.02	0.50
23	100	1.30	1.20	0.12	3.50
24 ※	100	1.50	1.60	0.20	4.00

[0030] The maker and grade of raw material to be used were collectively indicated to (Table 3).

[0031]

[Table 3]

化合物	メーカ	グレード
BaTiO <sub>3</sub>	堺化学	BT-03 No. 000132
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	信越化学	DSU
MgO	ナリ化学	5000 メッシュ
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	東ソー	ブロードナックス
Ba (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	関東化学	特級
Ca (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	関東化学	特級
TEOS	ナカテック	特級

[0032] Next, the produced powder is used, rated voltage guarantees 630VDC in 3216 sizes, and shape makes as an experiment and carries out the overall evaluation of the laminated ceramic capacitor which can acquire the electrostatic capacity value of 10000PF.

[0033] The detailed trial production procedure and valuation method of a laminated ceramic capacitor are explained below.

[0034] Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which is the BaTiO<sub>3</sub> powder and additive agent which are the main ingredients, Based on the presentation table of (Table 1), weighing of the specified quantity is carried out with an electronic balance, and the nature ball of ZrO<sub>2</sub> of 5 mmphi throws in each powder of MgO and Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in the pot mill made from polyethylene whose content volume which entered 350g is 600 CC. next, acetate after carrying out weighing of acetate of Ba and Ca, and the specified quantity of TEOS (tetraethoxysilane) with an electronic balance based on the presentation table of (Table 1) — 100-CC pure water — TEOS is independently dissolved in 150-CC ethanol. And specified quantity dropping of the 1-N ammonia solution was carried out having thrown in acetate solution in the ethanol solution and continuing stirring, and the colloid suspension which comprises a sintering aid ingredient was obtained. Next, this colloid suspension was thrown in in the above-mentioned ball mill, and it mixed with the revolving speed of 100 rpm for 20 hours. Filtered the mixture with the silk screen of 150 meshes, and threw it in in the stainless steel bat which covered with the Teflon (registered trademark) sheet, and it made the amount of ethanol volatilize, warming in a draft, covered with aluminum foil, and dried it at the temperature of 150 degreeC. After cracking the dry mass material in an alumina mortar, it passed the nylon screen of 32 meshes, put it into the crucible made from alumina, was heat-treated on the conditions of 400 degreeC / 2 hours, and was used as the powder for slurries.

[0035] Next, humidity was carried out by mixing the specified quantity of the powder for slurries with a solvent

and a plasticizer. The vehicle which comprises after humid and polyvinyl butyral resin was mixed, and the slurry for sheet forming was produced.

[0036]Next, after filtering this slurry with the silk screen of 150 meshes, membranes were formed and the ceramic raw sheet was obtained. And it cut and the green chip was obtained, after laminating based on predetermined lamination specification using this ceramic raw sheet and the internal electrode sheet produced from NI paste with a transfer construction method.

[0037]Next, it degreased, after having applied NI paste to the both-ends side after cutting off the obtained green chip the corners, and drying. And reducing atmosphere calcination was carried out at the revolving atmosphere furnace. Calcination was held at the temperature of 1250 degreeC for 2 hours in an oxygen tension atmosphere lower about double figures than the equilibrium oxygen partial pressure of nickel adjusted with green gas,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{N}_2$ . And after applying the Ag paste used as the upper exterior electrodes to the both-ends side of the calcinated chip and printing in the atmosphere, Sn plating was given nickel plating and on it, and the chip type laminated ceramic capacitor of this example was completed. The chip type laminated ceramic capacitor of produced this example, As shown in drawing 1, the nature ceramic dielectric layer 13 of  $\text{BaTiO}_3$  and the internal electrode layers 12a, 12b, and 12c containing nickel are laminated by turns. The nature ceramic dielectric layer 13 of  $\text{BaTiO}_3$  is laminated by the upper and lower sides of the formed electric capacity acquisition layer and the becoming effective layer as invalid layers, and the layered product 11 is formed in them.

The nature lower layer exterior electrodes 14 of nickel electrically joined to said internal electrode layers 12b and 12c were formed in the both ends of this layered product 11, and the nature of Ag upper exterior electrodes 15 were formed on it.

[0038]Next, the electrical property of the chip type laminated ceramic capacitor made as an experiment was evaluated. An electrostatic capacity (Cap) and dielectric loss ( $\tan\delta$ ) were measured under the signal level of 1V/1kHz using LCR meter 4284A made from YHP. Using the insulation resistance tester R8340A by ADVANTEST CORP., 500VDC was impressed for 1 minute and the insulation resistance value (IR) measured it. Dielectric breakdown voltage (BDV) measured direct breakdown voltage in the air using the resisting pressure meter made from the Kikusui electron. The temperature change rates (Cap-TC) of the electrostatic capacity connected LCR meter 4284A made from YHP to the thermostat, and measured it within the limits of  $-55\text{--}+125$  degreeC. Presenting 20-piece measurement with an electrostatic capacity and dielectric loss respectively, respectively, an insulation resistance value and dielectric breakdown voltage were measured, computed average value, and showed ten pieces and two temperature change rates to those results (Table 4 Table 5).

[0039]

[Table 4]

Run No.	Cap pF	Tan $\delta$ %	I R $\times 10^{-6} \Omega$	BDV KVDC	Cap-TC %	
					-55 ° C	+125 ° C
1 ※	11740	1.34	0.9	1.9	-19.3	-21.1
2	10680	0.90	1.7	2.5	-14.0	-14.2
3	10210	0.65	3.8	2.7	-13.4	-13.4
4	9570	0.71	3.6	2.6	-12.2	-12.7
5 ※	8700	0.76	3.6	2.4	-12.0	-11.1
6 ※	10900	1.21	0.7	1.4	-17.1	-19.0
7	10570	0.94	1.4	2.3	-14.4	-14.7
8	10140	0.80	3.7	2.4	-12.1	-12.6
9	9490	0.72	3.6	2.4	-13.6	-13.9
10 ※	9030	1.18	2.9	2.0	-12.0	-13.1
11 ※	10770	0.99	0.5	1.1	-14.8	-15.9
12	10390	0.70	1.2	2.3	-13.1	-13.4
13	10270	0.67	3.1	2.6	-12.7	-12.9
14	9710	0.88	3.1	2.7	-13.0	-13.2
15 ※	9190	1.24	2.9	2.5	-12.4	-13.0
16 ※	11210	1.10	1.1	1.6	-16.5	-17.0
17	10670	0.79	2.7	2.1	-13.9	-14.2

[0040]

[Table 5]

Run No.	Cap pF	Tan $\delta$ %	I R $\times 10^{-6} \Omega$	BDV KVDC	Cap-TC %	
					-55 ° C	+125 ° C
18	10260	0.62	3.5	2.7	-12.5	-13.5
19	9560	0.62	3.4	2.6	-12.1	-12.4
20 ※	8820	0.70	3.1	2.2	-12.0	-11.9
21 ※	12100	1.26	0.6	1.5	-17.4	-19.1
22	10720	0.88	1.5	2.2	-14.0	-14.5
23	9930	0.71	2.9	2.4	-12.2	-12.6
24 ※	8520	1.70	2.1	2.0	-12.4	-13.1

[0041]The sample No of the sample No (Table 1 Table 2) here (Table 4 Table 5) is supported. What described \* seal in the sample No in front [ these ] is the sample from which a result good about at least one was not

obtained among evaluation criteria, such as an electrical property and a degree of sintering.

[0042](Table 1) Table 2 And (Table 4) (Table 5) since a degree of sintering will deteriorate a little in calcination of 1250 degreeC if  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  exceeds 1.3 mol to 100 mol of barium titanate so that clearly, When the electrostatic capacity fell and it became less than 0.2 mol, the temperature change rates of the electrostatic capacity suited the tendency which becomes large. If the fall of an electrostatic capacity and increase of dielectric loss will be caused if  $\text{MgO}$  exceeds 1.2 mol to 100 mol of barium titanate, and it became less than 0.1 mol, since the reduction-proof nature at the time of calcination would be spoiled, dielectric loss increased and dielectric breakdown voltage and insulation resistance deteriorated. When  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  exceeded 0.12 mol to 100 mol of barium titanate, the fall of an electrostatic capacity and the increase in dielectric loss were caused, and when it became less than 0.02 mol, insulation resistance and dielectric breakdown voltage deteriorated rapidly. If the sintering aid ingredient expressed with the general formula of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{SiO}_3$  to 100 mol of barium titanate exceeds 3.5 mol, a dielectric constant will fall, When it became less than 0.5 mol, the effect as a sintering aid was not acquired, but the eburnation by calcination became imperfect, and it crossed generally [ an electrical property ] and deteriorated.

[0043]On the other hand, the laminated ceramic capacitor produced with the reducing-proof dielectric constituent of this invention within the limits, It was usable as a chip type laminated ceramic capacitor for junior-and-senior-high-schools pressure which has a good degree of sintering and electrical property, and the EIA standard X7R characteristic and JIS B weighting are satisfied, and rated voltage guarantees 630VDC in 3216 sizes in shape, and has an electrostatic capacity value of 10000PF.

[0044]As mentioned above, according to the reducing-proof dielectric constituent of this invention, it has a good degree of sintering and electrical property, and the chip type laminated ceramic capacitor for junior-and-senior-high-schools pressure using nickel as an internal electrode can be realized.

[0045](Example 2)  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  which is the  $\text{BaTiO}_3$  powder and additive agent which are the main ingredients, Based on the RunNo.18 presentation of (Table 1), weighing of the specified quantity is carried out with an electronic balance, and the nature ball of  $\text{ZrO}_2$  of 5 mmphi throws in each powder of  $\text{MgO}$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  in the ball mill whose content volume which entered 2100g is 2800 CC. next, acetate after carrying out weighing of acetate of Ba and Ca, and the specified quantity of TEOS (tetraethoxysilane) with an electronic balance based on RunNo.18 presentation — 600-CC pure water — TEOS is independently dissolved in 900-CC ethanol. And 240 CC of 1-N ammonia solutions were dropped having thrown in this acetate solution in the ethanol solution, and continuing stirring, and the colloid suspension which comprises a sintering aid ingredient was obtained. Next, this colloid suspension was thrown in in the above-mentioned ball mill, and it mixed with the revolving speed of 50 rpm for 20 hours. Filtered the mixture with the silk screen of 150 meshes, and threw it in in the stainless steel bat which covered with the Teflon sheet, and it made the amount of ethanol volatilize, warming in a draft, covered with aluminum foil, and dried it at the temperature of 150 degreeC. After cracking the dry mass material in an alumina mortar, it passed the nylon screen of 32 meshes, put it into the crucible made from alumina, was heat-treated on the conditions of 400 degreeC / 2 hours (rising-and-falling-temperature speed: 200-degreeC/H), and produced about 700g of powder for slurries.

[0046]And the laminated ceramic capacitor element was produced by the same procedure as Example 1. Next, after giving a terminal to the both-ends side of this laminated ceramic capacitor element, the element body part was embedded at the thermosetting resin of the epoxy system, and the laminated ceramic capacitor of the mold was completed.

[0047]The mold laminated ceramic capacitor of produced this example, As shown in drawing 2, the nature ceramic dielectric layer 23 of  $\text{BaTiO}_3$  and the internal electrode layers 22a, 22b, and 22c containing nickel are laminated by turns. The nature ceramic dielectric layer 23 of  $\text{BaTiO}_3$  is laminated by the upper and lower sides of the formed electric capacity acquisition layer and the becoming effective layer as invalid layers, and the layered product 21 is formed in them.

The nature lower layer exterior electrodes 24 of nickel electrically joined to said internal electrode layers 22b and 22c were formed in the both ends of this layered product 21, and the nature of Ag upper exterior electrodes 25 were formed on it.

And the conductive terminal 27 was pulled out from the both ends of the layered product 21 embedded at the thermosetting resin 26, and it was constituted so that a surface mount could be carried out to the circuit board via this terminal 27.

[0048]Next, the flexure test of the mold laminated ceramic capacitor of this example was carried out. Flexure

tests are the important evaluation criteria for judging the reliability of the electronic parts for surface mounts. After soldering a specimen to a printed circuit board for exclusive use, electric capacity is measured making three point bending add with a jig for exclusive use, and it bends and let deflection width (mm) of the substrate in the time of an electrostatic capacity value falling rapidly be intensity. Usually, when an electrostatic capacity value falls rapidly, the crack has occurred in the specimen in many cases. According to it, in the case of the mold laminated ceramic capacitor of this example, even if deflection width exceeded 15 mm, there is no fall of an electrostatic capacity value and it was stable. Simultaneously, in the case of the chip type laminated ceramic capacitor of Example 1, the specimen which the electrostatic capacity value fell [ deflection width (mm) ] rapidly at 7 mm, and the crack generated was seen. Since the minimum was 2.0 mm, the standard of deflection width was a level in which both sides do not have a problem, but the direction of the mold was clearly excellent. Although surface leak might generate the chip type laminated ceramic capacitor of Example 1 to substandard abnormal voltage by dew condensation of the element surface, etc., the mold laminated ceramic capacitor of this example did not have the possibility, and was reliable.

[0049]As mentioned above, the laminated ceramic capacitor of this invention can realize high reliability and outstanding surface mount nature by embedding with thermosetting resin and making it a mold.

[0050](Example 3) Based on the RunNo.18 presentation, the laminated ceramic capacitor element was produced by the same procedure as Example 1 and Example 2. Next, after soldering a lead to the both-ends side of this laminated ceramic capacitor element, the element body part was covered with the sheathing material of the epoxy system, and the laminated ceramic capacitor of the reed-type was completed.

[0051]The reed-type laminated ceramic capacitor of produced this example, As shown in drawing 3, the nature ceramic dielectric layer 33 of  $\text{BaTiO}_3$  and the internal electrode layers 32a, 32b, and 32c containing nickel are laminated by turns. The nature ceramic dielectric layer 33 of  $\text{BaTiO}_3$  is laminated by the upper and lower sides of the formed electric capacity acquisition layer and the becoming effective layer as invalid layers, and the layered product 31 is formed in them.

The nature lower layer exterior electrodes 34 of nickel electrically joined to said internal electrode layers 32b and 32c were formed in the both ends of this layered product 31, and the nature of Ag upper exterior electrodes 35 were formed on it.

And the conductive lead 37 was pulled out from the both ends of the layered product 31 embedded at the thermosetting resin 36, and it was constituted so that it could solder to the circuit board via this lead 37.

[0052]There are no worries about the surface creepage by abnormal voltage, since a lead is further soldered to the circuit board, no mechanical stress, such as a deflection, is impressed, but the reed-type laminated ceramic capacitor of this example has a circuit design top predominance.

[0053]

[Effect of the Invention]As opposed to  $\text{BaTiO}_3$  which is the main ingredients as mentioned above according to this invention, The compound which turns into an oxide of Dy by the oxide of Dy, or calcination as an additive at least, The compound which turns into an oxide of Mn by the compound, the oxide of Mn, or calcination which becomes an oxide of Mg by the oxide of Mg or calcination is contained, In order to be expressed with the general formula of  $\text{Ba}_{1-X}\text{Ca}_X\text{SiO}_3$  as a sintering aid at least, and for X to contain the ingredient which consists of within the limits of  $0 \leq X \leq 1$  and to add a  $\text{Ba}_{1-X}\text{Ca}_X\text{SiO}_3$  ingredient in the state of a solution, The circumference of the  $\text{BaTiO}_3$  particles which are the main ingredients is uniformly coated with the ingredient containing Ca, Ba, and Si, and the reducing-proof dielectric constituent which can form the very precise organization where there is no anomalous reaction local at the time of calcination, and the sintering aid ingredient was distributed uniformly is obtained. Since the laminated ceramic capacitor of the tipped type which constituted the ceramic dielectric layer from an aforementioned reducing-proof dielectric constituent, a mold, and a reed-type can be formed, the effect that the circuit design according to a user's request can be performed taking advantage of each feature mainly as an object for junior-and-senior-high-schools pressure is acquired.

**\* NOTICES \***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The sectional view showing the laminated ceramic capacitor in the 1 embodiment of this invention

[Drawing 2]The sectional view showing the laminated ceramic capacitor in the 1 embodiment of this invention

[Drawing 3]The sectional view showing the laminated ceramic capacitor in the 1 embodiment of this invention

[Description of Notations]

11, 21, and 31 Layered product

12a, 22a, 32a, 12b, 22b, 32b, 12c, 22c, 32c internal electrode

13, 23, 33 ceramic dielectric layers

14, 24, nature lower layer exterior electrodes of 34 nickel

15, 25, the nature of 35 Ag upper exterior electrodes

26 Thermosetting resin

27 Terminal

36 Sheathing material

37 Lead

38 Solder

---

[Translation done.]



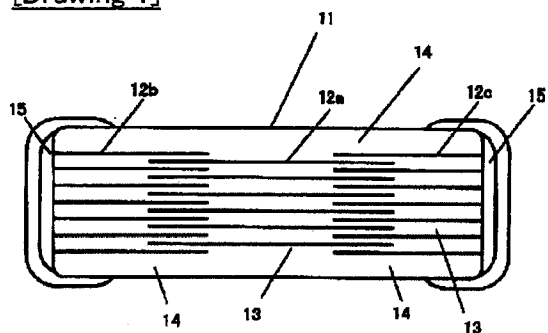
\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

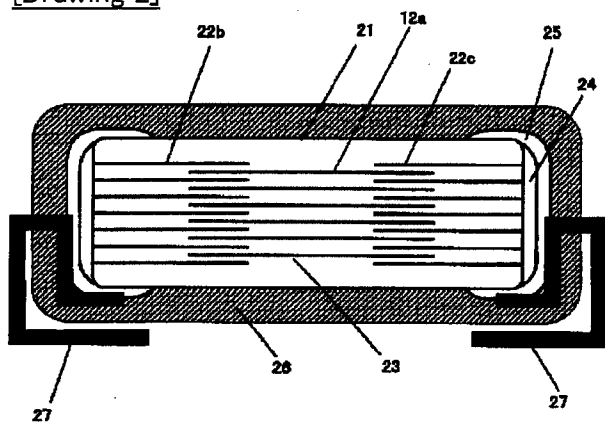
## DRAWINGS

[Drawing 1]



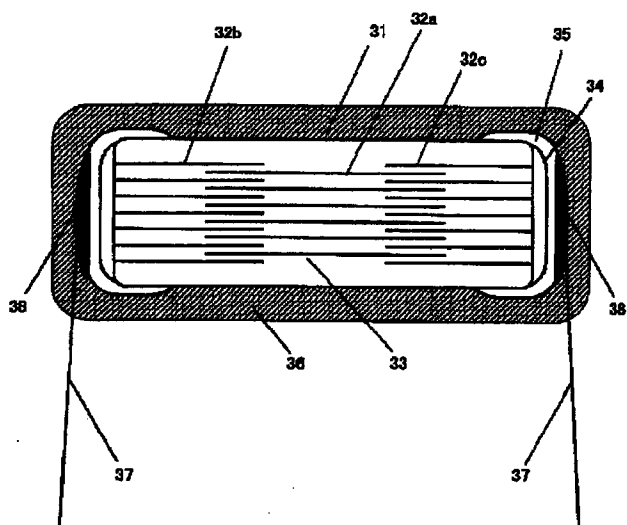
- 11 積層体
- 12 a, 12 b, 12 c 内部電極層
- 13 セラミック誘電体層
- 14 Ni 質下層外部電極
- 15 Ag 質上層外部電極

[Drawing 2]



- 21 積層体
- 22 a, 22 b, 22 c 内部電極層
- 23 セラミック誘電体層
- 24 Ni 質下層外部電極
- 25 Ag 質上層外部電極
- 26 熱硬化性樹脂
- 27 端子

[Drawing 3]



- 31 積層体
- 32 a, 32 b, 32 c 内部電極層
- 33 セラミック誘電体層
- 34 Ni 質下層外部電極
- 35 Ag 質上層外部電極
- 36 外装材
- 37 リード線
- 38 半田

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-100525

(P2002-100525A)

(43)公開日 平成14年4月5日(2002.4.5)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12	3 5 8 5 E 0 0 1
	3 5 2		3 5 2 5 E 0 8 2
	3 6 1		3 6 1
4/30	3 0 1	4/30	3 0 1 F

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2000-290393(P2000-290393)

(22)出願日 平成12年9月25日(2000.9.25)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 永井 伸明

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 村野 雄一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

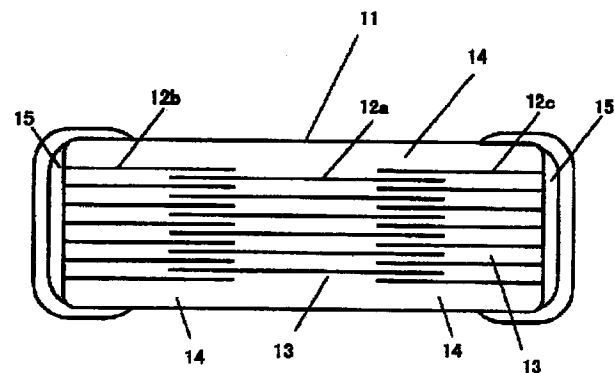
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐還元性誘電体組成物及びそれを用いた積層セラミックコンデンサ

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 焼結助剤成分が偏析することなく主成分中に均一に分散し、中高压用として優れた電気的特性が発現できる耐還元性誘電体組成物を提供し、該耐還元性誘電体組成物を用いて初期特性及び耐久信頼性等のばらつきが小さい卑金属内部電極積層セラミックコンデンサを提供することを目的としている。

【解決手段】 主成分である  $BaTiO_3$  に対して、少なくとも添加物として  $Dy$  の酸化物または焼成により  $Dy$  の酸化物になる化合物、 $Mg$  の酸化物または焼成により  $Mg$  の酸化物になる化合物、 $Mn$  の酸化物または焼成により  $Mn$  の酸化物になる化合物を含有し、少なくとも焼結助剤として  $Ba_{1-x}Ca_xSiO_3$  の一般式で表され、 $X$  が  $0 \leq X \leq 1$  の範囲内からなる成分を含有するものである。



11 積層体

12 a, 12 b, 12 c 内部電極層

13 セラミック誘電体層

14 Ni 質下層外部電極

15 Ag 質上層外部電極

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】主成分であるBaTiO<sub>3</sub>に対して、少なくとも添加物としてDyの酸化物または焼成によりDyの酸化物になる化合物、Mgの酸化物または焼成によりMgの酸化物になる化合物、Mnの酸化物または焼成によりMnの酸化物になる化合物を含有し、少なくとも焼結助剤としてBa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>SiO<sub>3</sub>の一般式で表され、Xが0 ≤ X ≤ 1の範囲内からなる成分を含有することを特徴とする耐還元性誘電体組成物。

【請求項2】主成分であるBaTiO<sub>3</sub>100モルに対して、添加物としてDyの酸化物または焼成により酸化物になる化合物を酸化物Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で0.2～1.3モル、Mgの酸化物または焼成により酸化物になる化合物を酸化物MgO換算で0.1～1.2モル、Mnの酸化物または焼成により酸化物になる化合物を酸化物Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で0.02～0.12モル含有し、焼結助剤としてBa<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>SiO<sub>3</sub>の一般式で表され、Xが0 ≤ X ≤ 1の範囲内からなる成分を0.5～3.5モル含有することを特徴とする耐還元性誘電体組成物。

【請求項3】前記、Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>SiO<sub>3</sub>の一般式で表され、Xが0 ≤ X ≤ 1の範囲内からなる成分は、Ca及びBaの酢酸塩水溶液とSiの金属アルコキシドエタノール溶液との混合溶液を攪拌しながら該混合溶液にアンモニア水を滴下して調整することを特徴とする請求項1、2いずれか1記載の耐還元性誘電体組成物。

【請求項4】第1の複数のセラミック誘電体層の間にNiまたはNiを主成分とする合金より成る内部電極層を設けた有効層及び第2の複数のセラミック誘電体層より成る無効層を有した基体と、前記基体の両端部から側部に至るように設けられ、前記内部電極層と電気的に接合された一対の外部電極とを備えたチップ型の積層セラミックコンデンサであって、前記セラミック誘電体層を請求項1～3いずれか1記載の耐還元性誘電体組成物で構成したことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項5】第1の複数のセラミック誘電体層の間にNiまたはNiを主成分とする合金より成る内部電極層を設けた有効層及び第2の複数のセラミック誘電体層より成る無効層を有した基体と、前記基体の両端部から側部に至るように設けられ、前記内部電極層と電気的に接合された一対の外部電極と、前記外部電極にそれぞれ接続された端子とを備え、前記基体及び外部電極が樹脂により埋め込まれたモールド型の積層セラミックコンデンサであって、前記セラミック誘電体層を請求項1～3いずれか1記載の耐還元性誘電体組成物で構成したことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項6】第1の複数のセラミック誘電体層の間にNiまたはNiを主成分とする合金より成る内部電極層を設けた有効層及び第2の複数のセラミック誘電体層より成る無効層を有した基体と、前記基体の両端部から側部

された一対の外部電極と、前記外部電極にそれぞれ接続されたリード線とを備え、前記基体及び外部電極が樹脂により被覆されたリード型の積層セラミックコンデンサであって、前記セラミック誘電体層を請求項1～3いずれか1記載の耐還元性誘電体組成物で構成したことを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、内部電極が卑金属から成り、JIS規格B特性或いはEIA規格X7R特性を満足し、スイッチング電源回路、DC-DCコンバータ回路、照明用インバータ回路等に中高圧用として広く使用される積層セラミックコンデンサ及びそれを製造する為の耐還元性誘電体組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ノート型パソコン等に代表される様に電子機器の軽薄短小化に伴いそれに使用される重要な受動部品の1つであるセラミックコンデンサも従来の円板型から積層型への移行が急速に進み、スイッチング電源回路やDC-DCコンバータ回路の小型化及び樹脂モールド化に寄与している。また、信用調査機関のデータによると西暦2005年にはセラミックコンデンサの積層化率は90%を超える事が確実であり、低定格電圧品のみならず中高圧品、更には安全規格品の領域にまで積層化が波及するのは時間の問題である。

【0003】例えば、スイッチング電源回路の1次側スナバ用としては定格電圧が630VDCでJIS規格B特性或いはEIA規格X7R特性を満足する中高圧用積層セラミックコンデンサが多数使用されており、一大市場を形成しつつある。

【0004】通常の積層セラミックコンデンサは、セラミック誘電体層と内部電極層が交互に複数積層されて静電容量を取得する有効層が形成され、その有効層の上下に全体の寸法調整と内部気密封止の為に誘電体層のみから成る無効層が形成されている。そして、内部電極層の電気的接続は、それらの終端部分が露出した両端面に外部電極を設けることによって行い、これら外部電極表面には半田付け実装を容易に且つ支障なく行える様に、Ni鍍金の上にSn鍍金又はSn-Pb系の半田鍍金が層状に施された構造となっている。

【0005】従来より、この様な積層セラミックコンデンサに使用される誘電体組成物は、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>に数種類の添加物を加えたものが主流であり、例えば特公平3-23504号公報にはBaTiO<sub>3</sub>にNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とCoOを加えた組成物が開示されており、これによるとNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とCoOが静電容量の温度変化率を平坦化する成分として作用し、EIA規格X7R特性を満足することが記載されている。同じく特公平3-61287号公報にはBaTiO<sub>3</sub>にNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CoO、Ce

$\text{O}_2$ と $\text{CoO}$ が静電容量の温度変化率を平坦化し、 $\text{CeO}_2$ は焼成温度を低下し、 $\text{ZnO}$ は電気特性を改善することが記載されている。

【0006】しかしながら上記誘電体組成物は、内部電極としてPd系貴金属の使用を前提としたものであり、特に高積層数高静電容量の品種において原材料コストの面で問題があった。これを解決する方法として、Pd系の貴金属に代わりコストの安いNiあるいはNiを主成分とする合金を使用することが公知であり、積層セラミックコンデンサに占める卑金属内部電極品の割合は急増している。

【0007】Niは卑金属であるので、従来の貴金属の積層セラミックコンデンサの様に酸素雰囲気中で焼成する事は不可能で、低酸素分圧雰囲気中においてNiが酸化されないように焼成しなければならない。セラミックコンデンサ用として公知である $\text{BaTiO}_3$ に代表されるペロブスカイト酸化物は、 $1000^\circ\text{C}$ 以上の高温においてNiの酸化還元平衡酸素分圧以下の雰囲気中に晒されると還元され、絶縁抵抗値が低下したり、電界を印加した状態での信頼性試験、いわゆる負荷寿命での不良率が増大し、コンデンサ用セラミック誘電体としての機能を果たさなくなる。

【0008】この課題に対し、これらペロブスカイト酸化物が、AサイトとBサイトに存在するイオンの化学量論比を変化させたり、あるいは結晶格子中にドナーとなって固溶しう、例えば遷移金属イオン等を添加したりすることによって、前述のような熱処理を行っても還元されにくくなる性質を利用して、ペロブスカイト酸化物と微量の添加物から構成される多くの耐還元性誘電体組成物が考案され、開示されている。以前の耐還元性誘電体組成物は、静電容量の温度変化率が大きいJIS規格F特性が主流であったが、近年積極的な材料開発が行われ、温度変化率が小さいJIS規格B特性或いはEIA規格X7R特性が薄層大容量積層セラミックコンデンサに適用されている。例えば特開平8-124784号公報には主成分として $\text{BaTiO}_3$ を副成分として $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 及び $\text{CaO}$ から選ばれる少なくとも1種と $\text{SiO}_2$ とを含有するNi及びNi系合金等の卑金属が使用可能な耐還元性誘電体組成物が開示されている。また、特開平9-171938号公報には $\text{BaTiO}_3$ 系の主成分に対して、副成分として $\text{MgO}$ 、及び焼結助剤成分として $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$ 系の酸化物を含有した耐還元性誘電体組成物が開示されている。これにより、静電容量の温度変化率が小さく、しかも安価なNi系の内部電極を使用した大容量の積層セラミックコンデンサが主として16~50VDCの低定格電圧品を中心に商品化されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の

セラミックコンデンサ用として開発されたものであり、定格電圧が630VDC以上の中高圧用としては電気的特性上不向きであった。その上、従来の耐還元性誘電体組成物は主成分であるペロブスカイト酸化物に対する微量添加物の均一な分散性や反応性を考慮して設計されたものであると言い難く、工程上制御しえない要因によって製品の特性、品質が変動し、歩留まりの低下や信頼性不良を引き起こしている。例えば、従来のプロセスである仮焼混合法により作製した耐還元性誘電体組成物は微量添加物の中でも特に $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-(\text{Si}, \text{Ti})\text{O}_2$ 系や $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系等の焼結助剤成分を均一に分散させることが難しく、焼結助剤成分が不均一に分散した組成物であった。その結果、焼成時の反応過程で局所的な異常反応を起こし、結晶粒子径のばらつきが大きくなりしかもポアーが多い不均質な微細構造となり、静電容量や誘電体損失のばらつきが生じ、絶縁破壊電圧が低く、また超加速寿命試験(HALT)における故障時間の分布が広く、平均故障時間が短いという問題点を有していた。

【0010】そこで本発明は以上の様な課題を解決し、焼結助剤成分が偏析することなく主成分中に均一に分散し、中高圧用として優れた電気的特性が発現できる耐還元性誘電体組成物を提供し、該耐還元性誘電体組成物を用いて初期特性及び耐久信頼性等のばらつきが小さい卑金属内部電極積層セラミックコンデンサを提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明の耐還元性誘電体組成物は、主成分である $\text{BaTiO}_3$ に対して、少なくとも添加物としてDyの酸化物または焼成によりDyの酸化物になる化合物、Mgの酸化物または焼成によりMgの酸化物になる化合物、Mnの酸化物または焼成によりMnの酸化物になる化合物を含有し、少なくとも焼結助剤として $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$ の一般式で表され、 $X$ が $0 \leq X \leq 1$ の範囲内からなる成分を含有するものである。これにより、優れた耐還元性を有し、中高圧用として遜色のない電気的特性を有する積層セラミックコンデンサを製造するための耐還元性誘電体組成物が得られる。

【0012】また、主成分である $\text{BaTiO}_3$ 100モルに対して、前記添加物及び焼結助剤の添加量を規定することにより、さらに良好な電気的特性と信頼性を有する耐還元性誘電体組成物が得られる。

【0013】また、本発明の耐還元性誘電体組成物は、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$ の一般式で表され、 $X$ が $0 \leq X \leq 1$ の範囲内からなる焼結助剤成分を、Ca及びBaの酢酸塩水溶液とSiの金属アルコキシドエタノール溶液との混合溶液を攪拌しながらアンモニア水を滴下して調整するものである。これにより、Ca、Ba及びSiを含

一にコーティングされる為、焼成時に局所的な異常反応がなく焼結助剤成分が均一に分散された非常に緻密な組織を形成することが可能な耐還元性誘電体組成物が得られる。

【0014】また、本発明の積層セラミックコンデンサは有効層及び無効層を形成しているセラミック誘電体層を前記の耐還元性誘電体組成物で構成したチップ型、モールド型及びリード型の積層セラミックコンデンサであり、主として中高圧用としてそれぞれの特徴を生かしてユーザの要望に応じた使い分けが可能となる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、主成分である $\text{BaTiO}_3$ に対して、少なくとも添加物としてDyの酸化物または焼成によりDyの酸化物になる化合物、Mgの酸化物または焼成によりMgの酸化物になる化合物、Mnの酸化物または焼成によりMnの酸化物になる化合物を含有し、少なくとも焼結助剤として $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$ の一般式で表され、 $X$ が $0 \leq X \leq 1$ の範囲内からなる成分を含有する耐還元性誘電体組成物であり、中高圧用として遜色のない電気的特性を有する卑金属内部電極積層セラミックコンデンサを形成することが可能な耐還元性誘電体組成物を実現できるとい

う作用を有する。

【0016】本発明の請求項2に記載の発明は、主成分である $\text{BaTiO}_3$ 100モルに対して、添加物としてDyの酸化物または焼成により酸化物になる化合物を酸化物 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 換算で0.2～1.3モル、Mgの酸化物または焼成により酸化物になる化合物を酸化物 $\text{MgO}$ 換算で0.1～1.2モル、Mnの酸化物または焼成により酸化物になる化合物を酸化物 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 換算で0.02～0.12モル含有し、焼結助剤として $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$ の一般式で表され、 $X$ が $0 \leq X \leq 1$ の範囲内からなる成分を0.5～3.5モル含有する耐還元性誘電体組成物であり、焼成温度においてNiの酸化還元平衡酸素分圧以下の雰囲気中で優れた耐還元性が得られ、良好な電気的特性と高度な信頼性を有するNi内部電極積層セラミックコンデンサを形成することが可能な耐還元性誘電体組成物を実現できるとい

う作用を有する。

【0017】本発明の請求項3に記載の発明は、請求項1及び2に記載の発明において、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{SiO}_3$ の一般式で表され、 $X$ が $0 \leq X \leq 1$ の範囲内からなる成分は、Ca及びBaの酢酸塩水溶液とSiの金属アルコールシドエタノール溶液との混合溶液を攪拌しながら該混合溶液にアンモニア水を滴下して調整するものであり、Ca、Ba及びSiを含有する焼結助剤成分が均一に分散されると同時に、主成分である $\text{BaTiO}_3$ 粒子の周囲がこれらの成分により均一にコーティングされる為、焼成時の局所的な異常反応が抑制され、前記焼結助剤成分が均一に分散された非常に緻密な組織を形成すること

を有する。

【0018】本発明の請求項4に記載の発明は、第1の複数のセラミック誘電体層の間にNi或いはNiを主成分とする合金より成る内部電極層を設けた有効層及び第2の複数のセラミック誘電体層より成る無効層を有した基体と、前記基体の両端部から側部に至るように設けられ、前記内部電極層と電気的に接合された一対の外部電極とを備えたチップ型の積層セラミックコンデンサであって、前記セラミック誘電体層を請求項1、2及び3記載の耐還元性誘電体組成物で構成するものであり、非常に緻密で制御された微細組織を有し、良好な電気的特性と信頼性とを兼ね備え、回路基板等に表面実装可能な中高圧用の積層セラミックコンデンサを実現できるという作用を有する。

【0019】本発明の請求項5に記載の発明は、第1の複数のセラミック誘電体層の間にNi或いはNiを主成分とする合金より成る内部電極層を設けた有効層及び第2の複数のセラミック誘電体層より成る無効層を有した基体と、前記基体の両端部から側部に至るように設けられ、前記内部電極層と電気的に接合された一対の外部電極と、前記外部電極にそれぞれ接続された端子とを備え、前記基体及び外部電極が樹脂により埋め込まれたモールド型の積層セラミックコンデンサであって、前記セラミック誘電体層を請求項1、2及び3記載の耐還元性誘電体組成物で構成するものであり、非常に緻密で制御された微細組織を有し、良好な電気的特性と信頼性とを兼ね備え、異常電圧による沿面放電がなく、さらにたわみ等の機械的応力に対して優れた耐久性を有する表面実装型の中高圧用積層セラミックコンデンサを実現できるという作用を有する。

【0020】そして、本発明の請求項6に記載の発明は、第1の複数のセラミック誘電体層の間にNi或いはNiを主成分とする合金より成る内部電極層を設けた有効層及び第2の複数のセラミック誘電体層より成る無効層を有した基体と、前記基体の両端部から側部に至るように設けられ、前記内部電極層と電気的に接合された一対の外部電極と、前記外部電極にそれぞれ接続されたリード線とを備え、前記基体及び外部電極が樹脂により被覆されたリード型の積層セラミックコンデンサであって、前記セラミック誘電体層を請求項1、2及び3記載の耐還元性誘電体組成物で構成するものであり、非常に緻密で制御された微細組織を有し、良好な電気的特性と信頼性とを兼ね備え、異常電圧による沿面放電がなく、さらに回路基板にはリード線が半田付けされる為たわみ等の機械的応力が一切印加されない中高圧用の積層セラミックコンデンサを実現できるという作用を有する。

【0021】本発明の実施において使用するチタン酸バリウム粉末は、平均粒子径と粒子径分布の幅が小さいものが好ましい。また、反応性についてはそれが小さい方

結晶化度の高い粉末を使用するのが好ましい。このようなチタン酸バリウム粉末を製造する工程において混入する不純物としては、バリウム以外のアルカリ土類金属や鉄、珪素及びアルミニウム等があるが、これら不純物は数千ppmのオーダーで含有されていても特に支障はない。

【0022】 $Ba_{1-x}Ca_xSiO_3$ の一般式で表され、 $X$ が $0 \leq X \leq 1$ の範囲内からなる焼結助剤成分の出発材料であるCa及びBaの酢酸塩及びSiのアルコキシドは一般的市販品が使える、これらに含有される不純物は似通った化学的性質を有する金属であるため、前述のチタン酸バリウムと同様に数千ppmのオーダーで含有されていても特に支障はない。また、アルコキシドを溶解させるエタノールも一般的な市販品が使用できる。

【0023】これら酢酸塩やアルコキシドは水-エタノール溶液中で水和したイオンとして存在し、後のアンモニア水の滴下によって微細な水酸化物をコロイド状懸濁液の形で生成し、これをチタン酸バリウムと混合した際、均一な状態で分散されるのが望ましい為、アンモニア水の濃度は1モル/リットル以下、工程の設備的、時間的余裕がある場合にはより低濃度にするのが望ましい。アンモニア水の濃度が1モル/リットルを超えて濃厚になると、前述の水酸化物が偏って生成し組成的に不均一な状態でチタン酸バリウム粉末と混合される為、最終的に組成不均一な耐還元性誘電体組成物となり、本発明の意図するところとは全く異なった結果となる。

【0024】チタン酸バリウム粉末に対して添加される各添加物の量は、製造する積層セラミックコンデンサの誘電率と誘電体損失、静電容量の温度変化率、絶縁抵抗、絶縁破壊電圧、高温負荷寿命及び焼成温度における耐還元性の観点から限定される。チタン酸バリウム10

0モルに対し $Dy_2O_3$ が1.3モルを超えると焼成による緻密化が不完全になる為誘電率が低下し、また0.2モル未満になると静電容量の温度変化率が大きくなり、高温負荷寿命が短くなる。チタン酸バリウム100モルに対しMgOが1.2モルを超えると誘電率の低下と誘電体損失の増大を招き、また0.1モル未満になると焼成温度における耐還元性が損なわれ、電気的特性及び寿命の全般にわたって劣化する。チタン酸バリウム100モルに対し $Mn_3O_4$ が0.12モルを超えると誘電体損失が増加し、また0.02モル未満になると絶縁抵抗及び絶縁破壊電圧が低下し、高温負荷寿命が短くなる。

【0025】さらに、チタン酸バリウム100モルに対し $Ba_{1-x}Ca_xSiO_3$ の一般式で表され、 $X$ が $0 \leq X \leq 1$ の範囲内からなる焼結助剤成分が3.5モルを超えると誘電率が低下すると同時に高温負荷寿命が劣化し、また0.5モル未満になると焼結助剤としての効果が得られず、焼成による緻密化が不完全となり電気的特性及び寿命の全般にわたって劣化する。

【0026】

【実施例】次に、本発明の具体例を説明する。

【0027】（実施例1）実験の概略は、（表1）（表2）に示した組成表に従って、主成分である $BaTiO_3$ 粉末（堺化学製BT-03）と添加剤である $Dy_2O_3$ 、MgO及び $Mn_3O_4$ の配合物と、Ca、Ba及びSiより成る焼結助剤成分のコロイド状懸濁液をボールミルで混合して各々の出発原料粉末を作製する。なお本実施例において、焼結助剤成分の組成は $Ba_{0.5}Ca_{0.5}SiO_3$ とした。

【0028】

【表1】

10

20

30

単位：モル

Run No.	主成分	添加剤			焼結助剤成分
	BaTiO <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ba <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> SiO <sub>3</sub>
1 ※	100	0.15	0.60	0.07	1.90
2	100	0.20	0.60	0.07	1.90
3	100	0.75	0.60	0.07	1.90
4	100	1.30	0.60	0.07	1.90
5 ※	100	1.50	0.60	0.07	1.90
6 ※	100	0.75	0.05	0.07	1.90
7	100	0.75	0.10	0.07	1.90
8	100	0.75	0.60	0.07	1.90
9	100	0.75	1.20	0.07	1.90
10 ※	100	0.75	1.60	0.07	1.90
11 ※	100	0.75	0.60	0.01	1.90
12	100	0.75	0.60	0.02	1.90
13	100	0.75	0.60	0.07	1.90
14	100	0.75	0.60	0.12	1.90
15 ※	100	0.75	0.60	0.20	1.90
16 ※	100	0.75	0.60	0.07	0.30

【0029】

\* \* 【表2】

単位：モル

Run No.	主成分	添加剤			焼結助剤成分
	BaTiO <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Ba <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> SiO <sub>3</sub>
17	100	0.75	0.60	0.07	0.50
18	100	0.75	0.60	0.07	1.90
19	100	0.75	0.60	0.07	3.50
20 ※	100	0.75	0.60	0.07	4.00
21 ※	100	0.15	0.05	0.01	0.30
22	100	0.20	0.10	0.02	0.50
23	100	1.30	1.20	0.12	3.50
24 ※	100	1.50	1.60	0.20	4.00

【0030】使用する原材料のメーカーとグレードは(表 3)にまとめて記載した。

\* 【表3】

化 合 物	メーカ	グ レード
BaTiO <sub>3</sub>	堺化学	BT-03 No. 000132
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	信越化学	DSU
MgO	行本化学	5000 メッシュ
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	東ソー	ブローナックス
Ba(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	関東化学	特級
Ca(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ・H <sub>2</sub> O	関東化学	特級
TEOS	タカライスカ	特級

【0032】次に、作製した粉末を使用して、形状が3216サイズで定格電圧が630VDCを保証し10000PFの静電容量値が取得可能な積層セラミックコンデンサを試作して総合評価するものである。

【0033】以下に積層セラミックコンデンサの詳細な試作手順と評価方法について説明する。

【0034】主成分であるBaTiO<sub>3</sub>粉末及び添加剤であるDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO及びMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の各粉末を(表1)の組成表に基づいて電子天秤で所定量を秤量し、5mmφのZrO<sub>2</sub>質ボールが350g入った内容積が600CCのポリエチレン製ポットミル中に投入する。次に、(表1)の組成表に基づいてBa、Caの酢酸塩及びTEOS(テトラエトキシシラン)の所定量を電子天秤で秤量した後、酢酸塩は100CCの純水に、またTEOSは150CCのエタノールに別々に溶解させる。そして、酢酸塩水溶液をエタノール溶液中に投入して攪拌を続けながら1規定のアンモニア水を所定量滴下して、焼結助剤成分より成るコロイド状懸濁液を得た。次に、該コロイド状懸濁液を上記ボールミル中に投入し100rpmの回転速度で20時間混合した。混合物は150メッシュのシルクスクリーンで濾過して、テフロン(登録商標)シートを敷いたステンレスバット中に投入し、ドラフト中で加温しながらエタノール分を揮発させ、アルミ箔で蓋をして150°Cの温度で乾燥した。乾燥した塊状物はアルミナ乳鉢中で解砕した後、32メッシュのナイロン篩を通過してアルミナ製坩堝に入れて400°C/2時間の条件で熱処理してスラリー用粉末とした。

【0035】次に、スラリー用粉末の所定量を溶剤及び可塑剤と共に混合することにより湿潤した。湿潤後、ポリビニルブチラル樹脂より成るビヒクルを混合してシート成形用スラリーを作製した。

【0036】次に、該スラリーを150メッシュのシルクスクリーンで濾過した後、成膜してセラミック生シートを得た。そして、該セラミック生シートと、Niペーストより作製した内部電極シートを用いて転写工法により所定の積層仕様に基づいて積層した後、切断してグリー

ンチップを得た。

【0037】次に、得られたグリーンチップを面取りした後、その両端面にNiペーストを塗布し乾燥した後、脱脂した。そして、回転式雰囲気炉により還元雰囲気焼成を実施した。焼成は、グリーンガス、CO<sub>2</sub>及びN<sub>2</sub>により調整したNiの平衡酸素分圧よりも2桁程度低い酸素分圧雰囲気中で1250°Cの温度で2時間保持した。そして、焼成したチップの両端面に上層外部電極となるAgペーストを塗布して大気中で焼き付けた後、Ni鍍金及びその上にSn鍍金を施して本実施例のチップ型積層セラミックコンデンサを完成させた。作製した本実施例のチップ型積層セラミックコンデンサは、図1に示したようにBaTiO<sub>3</sub>質セラミック誘電体層13とNiを含む内部電極層12a、12b、12cとを交互に積層して形成された静電容量取得層となる有効層の上下に無効層としてBaTiO<sub>3</sub>質セラミック誘電体層13が積層されて積層体11が形成されており、該積層体11の両端部に前記内部電極層12b、12cと電気的に接合されたNi質下層外部電極14が設けられ、その上にAg質上層外部電極15が設けられていた。

【0038】次に、試作したチップ型積層セラミックコンデンサの電気特性を評価した。静電容量(Cap)と誘電体損失(tanδ)はYHP製LCRメータ4284Aを使用して1V/1KHzの信号電圧下で測定した。絶縁抵抗値(IR)はアドバンテスト社製絶縁抵抗計R8340Aを使用して500VDCを1分間印加して測定した。絶縁破壊電圧(BDV)は菊水電子製耐圧計を使用して空気中で直流破壊電圧を測定した。静電容量の温度変化率(Cap-TC)は恒温槽にYHP製LCRメータ4284Aを接続して-55~+125°Cの範囲内で測定した。静電容量と誘電体損失は各々20個測定に供し、絶縁抵抗値と絶縁破壊電圧は各々10個、温度変化率は2個測定し、平均値を算出してそれらの結果を(表4)(表5)に示した。

【0039】

【表4】

Run No.	Cap pF	Tan $\delta$ %	IR $\times 10^{-9}\Omega$	BDV KVDC	Cap-TC %	
					-55 ° C	+125 ° C
1 ※	11740	1.34	0.9	1.9	-19.3	-21.1
2	10680	0.90	1.7	2.5	-14.0	-14.2
3	10210	0.65	3.8	2.7	-13.4	-13.4
4	9570	0.71	3.6	2.6	-12.2	-12.7
5 ※	8700	0.76	3.6	2.4	-12.0	-11.1
6 ※	10900	1.21	0.7	1.4	-17.1	-19.0
7	10570	0.94	1.4	2.3	-14.4	-14.7
8	10140	0.80	3.7	2.4	-12.1	-12.6
9	9490	0.72	3.6	2.4	-13.6	-13.9
10 ※	9030	1.18	2.9	2.0	-12.0	-13.1
11 ※	10770	0.99	0.5	1.1	-14.8	-15.9
12	10360	0.70	1.2	2.3	-13.1	-13.4
13	10270	0.67	3.1	2.6	-12.7	-12.9
14	9710	0.88	3.1	2.7	-13.0	-13.2
15 ※	9190	1.24	2.9	2.5	-12.4	-13.0
16 ※	11210	1.10	1.1	1.6	-18.5	-17.0
17	10670	0.79	2.7	2.1	-13.9	-14.2

【0040】

\* \* 【表5】

Run No.	Cap pF	Tan $\delta$ %	IR $\times 10^{-9}\Omega$	BDV KVDC	Cap-TC %	
					-55 ° C	+125 ° C
18	10260	0.62	3.5	2.7	-12.5	-13.5
19	9560	0.62	3.4	2.8	-12.1	-12.4
20 ※	8820	0.70	3.1	2.2	-12.0	-11.9
21 ※	12100	1.26	0.6	1.5	-17.4	-19.1
22	10720	0.88	1.5	2.2	-14.0	-14.5
23	9930	0.71	2.9	2.4	-12.2	-12.6
24 ※	8520	1.70	2.1	2.0	-12.4	-13.1

【0041】ここで、(表4) (表5) の試料Noは

これらの表中の試料Noに※印を記したものは、電気的特

良好な結果が得られなかった試料である。

【0042】(表1)(表2)及び(表4)(表5)より明らかな様に、チタン酸バリウム100モルに対し $Dy_2O_3$ が1.3モルを超えると、1250°Cの焼成で若干焼結性が劣化するため、静電容量が低下し、また0.2モル未満になると静電容量の温度変化率が大きくなる傾向にあった。チタン酸バリウム100モルに対しMgOが1.2モルを超えると静電容量の低下と誘電体損失の増大を招き、また0.1モル未満になると焼成時の耐還元性が損なわれる為、誘電体損失が増大し、絶縁破壊電圧及び絶縁抵抗が劣化した。チタン酸バリウム100モルに対し $Mn_3O_4$ が0.12モルを超えると静電容量の低下と誘電体損失の増加を招き、また0.02モル未満になると絶縁抵抗及び絶縁破壊電圧が急激に劣化した。さらに、チタン酸バリウム100モルに対し $Ba_{0.5}Ca_{0.5}SiO_3$ の一般式で表される焼結助剤成分が3.5モルを超えると誘電率が低下し、また0.5モル未満になると焼結助剤としての効果が得られず、焼成による緻密化が不完全となり電気的特性の全般にわたって劣化した。

【0043】これに対し、本発明範囲内の耐還元性誘電体組成物により作製した積層セラミックコンデンサは、良好な焼結性と電気特性とを有し、またEIA規格X7R特性及びJIS規格B特性を満足し、形状が3216サイズで定格電圧が630VDCを保証し、10000PFの静電容量値を有する中高圧用チップ型積層セラミックコンデンサとして使用可能なものであった。

【0044】以上の様に、本発明の耐還元性誘電体組成物によれば、良好な焼結性と電気特性を有し、内部電極としてNiを用いた中高圧用チップ型積層セラミックコンデンサを実現することができる。

【0045】(実施例2)主成分である $BaTiO_3$ 粉末及び添加剤である $Dy_2O_3$ 、MgO及び $Mn_3O_4$ の各粉末を(表1)のRunNo. 18組成に基づいて電子天秤で所定量を秤量し、5mmφの $ZrO_2$ 質ボールが2100g入った内容積が2800CCのボールミル中に投入する。次にBa、Caの酢酸塩及びTEOS(テトラエトキシシラン)の所定量をRunNo. 18組成に基づいて電子天秤で秤量した後、酢酸塩は600CCの純水に、またTEOSは900CCのエタノールに別々に溶解させる。そして、該酢酸塩水溶液をエタノール溶液中に投入して攪拌を続けながら1規定のアンモニア水を240CC滴下して、焼結助剤成分より成るコロイド状懸濁液を得た。次に、該コロイド状懸濁液を上記ボールミル中に投入し50rpmの回転速度で20時間混合した。混合物は150メッシュのシルクスクリーンで濾過して、テフロンシートを敷いたステンレスバット中に投入し、ドラフト中で加温しながらエタノール分を揮発させ、アルミ箔で蓋をして150°Cの温度で乾燥し

2メッシュのナイロン篩を通過してアルミナ製坩堝に入れて400°C/2時間(昇降温速度:200°C/H)の条件で熱処理してスラリー用粉末を約700g作製した。

【0046】そして、実施例1と同様の手順により積層セラミックコンデンサ素子を作製した。次に、該積層セラミックコンデンサ素子の両端面に端子を付与した後、素子本体部をエポキシ系の熱硬化性樹脂に埋込んでモールド型の積層セラミックコンデンサを完成させた。

【0047】作製した本実施例のモールド型積層セラミックコンデンサは、図2に示したように $BaTiO_3$ 質セラミック誘電体層23とNiを含む内部電極層22a, 22b, 22cとを交互に積層して形成された静電容量取得層となる有効層の上下に無効層として $BaTiO_3$ 質セラミック誘電体層23が積層されて積層体21が形成されており、該積層体21の両端部に前記内部電極層22b, 22cと電気的に接合されたNi質下層外部電極24が設けられ、その上にAg質上層外部電極25が設けられていた。そして、熱硬化性樹脂26に埋込まれた積層体21の両端部から導電性の端子27が引出され、該端子27を介して回路基板に表面実装できるように構成されていた。

【0048】次に、本実施例のモールド型積層セラミックコンデンサのたわみ試験を実施した。たわみ試験は表面実装用電子部品の信頼性を判断する為の重要な評価項目であり、専用のプリント基板に被試験品を半田付けした後、専用の治具で3点曲げを付加させながら静電容量を測定し、静電容量値が急激に低下した時点での基板のたわみ幅(mm)をたわみ強度とするものである。通常、静電容量値が急激に低下した時点で被試験品に亀裂が発生している場合が多い。それによると、本実施例のモールド型積層セラミックコンデンサの場合、たわみ幅が15mmを越えても静電容量値の低下がなく安定していた。同時に、実施例1のチップ型積層セラミックコンデンサの場合、たわみ幅(mm)が7mmで静電容量値が急激に低下して亀裂が発生した被試験品が見られた。たわみ幅の規格は最小値が2.0mmであるため双方共全く問題のないレベルであるが、明らかにモールド型の方が優れていた。また、実施例1のチップ型積層セラミックコンデンサは、素子表面の結露等により規格外の異常電圧に対して沿面リークが発生することがあるが、本実施例のモールド型積層セラミックコンデンサは、その可能性がなく信頼性の高いものであった。

【0049】以上の様に、本発明の積層セラミックコンデンサは、熱硬化性樹脂で埋込みモールド型にすることにより高い信頼性と優れた表面実装性を実現することができる。

【0050】(実施例3)RunNo. 18組成に基づいて実施例1及び実施例2と同様の手順により積層セラ

ックコンデンサ素子の両端面にリード線を半田付けした後、素子本体部をエポキシ系の外装材で被覆してリード型の積層セラミックコンデンサを完成させた。

【0051】作製した本実施例のリード型積層セラミックコンデンサは、図3に示したようにBaTiO<sub>3</sub>質セラミック誘電体層33とNiを含む内部電極層32a、32b、32cとを交互に積層して形成された静電容量取得層となる有効層の上下に無効層としてBaTiO<sub>3</sub>質セラミック誘電体層33が積層されて積層体31が形成されており、該積層体31の両端部に前記内部電極層32b、32cと電気的に接合されたNi質下層外部電極34が設けられ、その上にAg質上層外部電極35が設けられていた。そして、熱硬化性樹脂36に埋込まれた積層体31の両端部から導電性のリード線37が引出され、該リード線37を介して回路基板に半田付けできるように構成されていた。

【0052】本実施例のリード型積層セラミックコンデンサは、異常電圧による沿面放電の心配がなく、さらに回路基板にはリード線が半田付けされる為たわみ等の機械的応力が一切印加されず、回路設計上優位性のあるものである。

#### 【0053】

【発明の効果】以上の様に本発明によれば、主成分であるBaTiO<sub>3</sub>に対して、少なくとも添加物としてDyの酸化物または焼成によりDyの酸化物になる化合物、Mgの酸化物または焼成によりMgの酸化物になる化合物、Mnの酸化物または焼成によりMnの酸化物になる化合物を含有し、少なくとも焼結助剤としてBa<sub>1-x</sub>CaxSiO<sub>3</sub>の一般式で表され、Xが0≤X≤1の範囲内からなる成分を含有するものであり、Ba<sub>1-x</sub>CaxSi\*30

\*O<sub>3</sub>成分を溶液の状態で添加するため、Ca、Ba及びSiを含有する成分が主成分であるBaTiO<sub>3</sub>粒子の周囲に均一にコーティングされ、焼成時に局部的な異常反応がなく焼結助剤成分が均一に分散された非常に緻密な組織を形成することが可能な耐還元性誘電体組成物が得られる。また、セラミック誘電体層を前記の耐還元性誘電体組成物で構成したチップ型、モールド型及びリード型の積層セラミックコンデンサが形成できるため、主として中高圧用としてそれぞれの特徴を生かしてユーザーの要望に応じた回路設計ができるという効果が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態における積層セラミックコンデンサを示す断面図

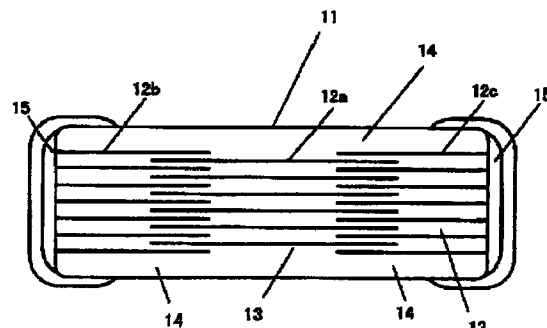
【図2】本発明の一実施の形態における積層セラミックコンデンサを示す断面図

【図3】本発明の一実施の形態における積層セラミックコンデンサを示す断面図

#### 【符号の説明】

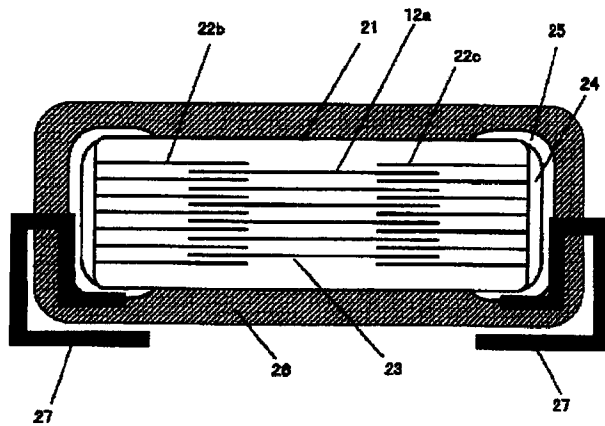
- 11、21、31 積層体
- 12a、22a、32a、12b、22b、32b、12c、22c、32c 内部電極層
- 13、23、33 セラミック誘電体層
- 14、24、34 Ni質下層外部電極
- 15、25、35 Ag質上層外部電極
- 26 熱硬化性樹脂
- 27 端子
- 36 外装材
- 37 リード線
- 38 半田

【図1】



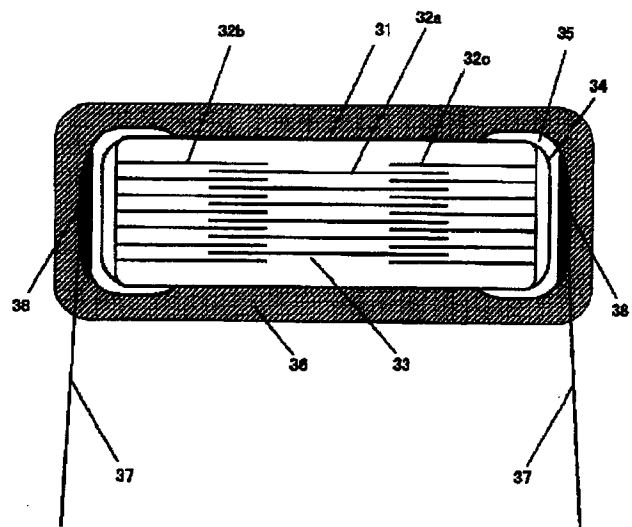
- 11 積層体
- 12a、12b、12c 内部電極層
- 13 セラミック誘電体層
- 14 Ni質下層外部電極
- 15 Ag質上層外部電極

【図2】



- 21 積層体  
 22 a, 22 b, 22 c 内部電極層  
 23 セラミック誘電体層  
 24 Ni 質下層外部電極  
 25 Ag 質上層外部電極  
 26 熱硬化性樹脂  
 27 端子

【図3】



- 31 積層体  
 32 a, 32 b, 32 c 内部電極層  
 33 セラミック誘電体層  
 34 Ni 質下層外部電極  
 35 Ag 質上層外部電極  
 36 外装材  
 37 リード線  
 38 半田

フロントページの続き

- (72)発明者 上野 巖  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内  
 (72)発明者 山本 益裕  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内

F ターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AE02 AE03 AE04  
 AF01 AF06 AG01  
 5E082 AA01 AB03 BB04 BC38 EE04  
 EE23 EE35 FG26 GG04 GG08  
 GG10 GG28 HH27 HH47 HH48